

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2003-064299**(43)Date of publication of application : **05.03.2003**

(51)Int.Cl. C09D135/00
C08F 2/22
C08F210/04
C08F212/06
C08F216/20
C08F220/18
C08F222/12
C08J 3/20
C09B 67/20
C09D 5/02
C09D123/02
C09D125/00
C09D129/10
C09D133/18
C09D157/04
// C08L101:00

(21)Application number : **2002-160045**(71)Applicant : **BASF AG**(22)Date of filing : **31.05.2002**(72)Inventor : **SCHLARB BERNHARD
DERSCH ROLF
CHRISTIE DAVID
WEINGART FRANZ**

(30)Priority

Priority number : **2001 10126717** Priority date : **31.05.2001** Priority country : **DE****(54) SOLVENT FREE COLORING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING AND USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solvent free coloring composition having extremely good abrasion resistance under wet condition and scrub washing resistance in wet condition even at high pigment volume concentration (PVC) of more than 75%.

SOLUTION: The coloring composition containing a binder (I), a pigment (II), a pigment dispersant (III), optionally an inorganic filler (IV) and an auxiliary (V), but not a solvent is provided, wherein the main component of the binder (I) is a copolymer which is produced in an aqueous emulsion using a free radical by monomer mixtures consisting of a monomer (a) having a glass transition temperature of less than 20° C when forming homopolymer, a monomer (b) having a glass transition temperature of more than 50° C when forming homopolymer, an acidic monomer (c), and another monomer (d).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64299

(P2003-64299A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 135/00		C 0 9 D 135/00	4 F 0 7 0
C 0 8 F 2/22		C 0 8 F 2/22	4 J 0 1 1
210/04		210/04	4 J 0 3 8
212/06		212/06	4 J 1 0 0
216/20		216/20	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-160045 (P2002-160045)
(22) 出願日 平成14年5月31日 (2002.5.31)
(31) 優先権主張番号 1 0 1 2 6 7 1 7 . 7
(32) 優先日 平成13年5月31日 (2001.5.31)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 595123069
ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国 デー-67056 ルート
ビヒシャフェン (番地なし)
(72) 発明者 ベルンハルト、シュラーブ
ドイツ、67067、ルートヴィヒスハーフ
ェン、ダウナー、シュトラッセ、15アー
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶媒を含まない着色組成物、その製造方法および使用法

(57) 【要約】

【課題】 75%を超過する高い顔料容積濃度 (P V C) であっても、湿潤状態において非常に良好な耐摩耗性および湿潤状態のスクラブ洗浄耐性を有する、溶媒を含まない着色組成物を提供する。

【解決手段】 単独重合体とした場合のガラス転移温度が20℃未満となるモノマー (a)、単独重合体とした場合のガラス転移温度が50℃を超過するモノマー

(b)、酸性モノマー (c)、他のモノマー (d) から成るモノマー混合物をフリーラジカル水性乳化重合させることにより得られる共重合体を基剤とするバインダー (I)、顔料 (I I)、顔料分散剤 (I I I)、必要に応じて、無機充填剤 (I V)、および助剤 (V) を含み、溶媒を含まない着色組成物が得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) (a) 単独重合体とした場合のガラス転移温度 T_g が 20°C 未満となる、 $45\sim 69.95$ 質量%の少なくとも1種類のモノマー (a)、

(b) 単独重合体とした場合のガラス転移温度 T_g が 50°C を超過する、 $30\sim 54.95$ 質量%の少なくとも1種類のモノマー (b)、

(c) イタコン酸および／またはイタコン酸無水物および／またはイタコン酸塩から成る $0.05\sim 1.5$ 質量%の酸性モノマー (c)、および (d) $0\sim 2$ 質量%の少なくとも1種類の他のモノマー (d) を含み、モノマー (a) ～ (d) の合計が 100 質量%となるモノマー混合物を、フリーラジカル水性乳化重合させることにより得られる、重合体水性分散液の状態の少なくとも1種類の共重合体 P に基づくバインダー (I)、(II) 少なくとも1種類の顔料、(III) DIN53402 に基づく酸価が 600 未満の少なくとも1種類の顔料分散剤、(IV) 必要に応じて、無機充填剤、および (V) 慣用の助剤、を含み、溶媒を含まない着色組成物。

【請求項2】 前記モノマー (a) が、 C_3-C_{10} アルカノールのビニルエーテル、分岐状または直鎖状 C_3-C_{10} オレフィン、 C_1-C_{10} アルキルアクリレート、 C_5-C_{10} アルキルメタアクリレート、 C_5-C_{10} シクロアルキル (メタ) アクリレート、 C_1-C_{10} ジアルキルマレートおよび C_1-C_{10} ジアルキルフマレートから選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 モノマー (b) がビニル芳香族モノマー、 α 、 β -不飽和カルボニトリルおよびカルボジニトリルから成る群から選択される請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 前記酸性モノマー (c) としてイタコン酸を単独で使用する請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 前記モノマー (d) が、 α 、 β -不飽和 C_3-C_6 カルボン酸アミド、これらの C_2-C_6 ヒドロキシアルキルエステルおよび N-ビニルラクタムから成る群から選択される請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 無機顔料 II を用いる請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 DIN53402 による酸価が 300 未満の顔料分散剤 III を使用する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 アルミノシリケート、ケイ酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、およびアルカリ土類金属硫酸塩から成る群から選択される無機充填剤 IV を含む請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 慣用の助剤 V として、粘度調整剤、分散剤、消泡剤、防腐剤、疎水化剤、染料または繊維を含む請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 4. $0\sim 30$ 質量%のバインダー I、 $1.0\sim 30$ 質量%の顔料 II、 $0.01\sim 1.0$ 質量%の顔料分散剤 III、 $40\sim 93$ 質量%の無機充填剤 IV、および $0.1\sim 10$ 質量%の慣用の助剤 V、を含む請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】 まず、モノマー (a)、(b) および (c)、および場合に応じてモノマー (d) のフリーラジカル水性乳化重合により製造されたバインダー I を製造し、次いで前記バインダー I を、顔料 II、顔料分散剤 III、充填剤 IV および場合に応じて助剤 V と、混合装置中でブレンドする請求項1～10のいずれかに記載の組成物の製造方法。

【請求項12】 モノマー (a)、(b) および (c)、および場合に応じてモノマー (d) のフリーラジカル水性乳化重合が $10\sim 120^{\circ}\text{C}$ で行われる、請求項11に記載の製造方法。

【請求項13】 請求項1～10のいずれかに記載の組成物のエマルション塗料としての使用法。

【請求項14】 請求項1～10のいずれかに記載の組成物の色紙塗布片としての使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は溶媒を含まない着色組成物に関する。更に、本発明は溶媒を含まない着色組成物の製造法、およびこの組成物をエマルション塗料として使用する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 環境への負担を軽減するため、および職場の安全性の観点から、特に閉鎖された場所で使用される被覆組成物、例えばエマルション塗料、重合体分散液ブラスターまたはタイル接着剤等は、揮発性物質、非水性有機成分または無機成分を周囲に放出しないことが望ましい。通常は、この様な被覆用組成物用のバインダーとして重合体水性分散液を使用することにより、この目標を部分的に達成している。

【0003】 しかしながら、重合体水性分散液を用いた慣用のバインダーは、少量ではあるが有機溶媒を含むのが一般的である。バインダーの平均皮膜形成温度を低下させ、被覆組成物を低温でも加工可能とするために溶媒が必要とされる。重合体バインダーの平均皮膜形成温度は「内部可塑性」、すなわちバインダー重合体のガラス転移温度を低下させることによってでも低下可能である

(Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 第5版、第A21巻、p.169)。しかしながら、重合体バインダー皮膜形成温度が低すぎる場合には、被覆組成物の顔料結合能力が低下し、十分な機械的強度を欠き、更に汚れやすくなる可能性がある (H. Rinno, farbe+lack, 99 (1993) 697ページ以降参照)。

【0004】 費用の観点からは、バインダーは大量の充填剤との結合能を有すると有利である。室内用エマルシ

オン塗料は、例えば顔料容積濃度PVC（PVC＝顔料容積／（顔料容積＋バインダー容積、Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry、第4版、第15巻、667ページ）が50％～85％とされる。バインダーに対して許容されるPVCがこの値を上回ると、塗膜は充分な湿潤摩擦抵抗を有さなくなる。H. Warson（「Synthetic Resin Emulsions」、E. Benn Ltd., ロンドン、1972、776ページ以降）によると、1～4質量％のカルボニル含有モノマーを有すると、重合体は高い顔料結合力を持つ。高級バインダーの場合には、実際にこの様なモノマーの含有量が2.5～7質量％である。一方、酸含有率が高すぎると、重合体の水溶性が高くなりすぎ、被覆組成物の湿潤摩擦抵抗を低下させる結果となることがある。

【0005】上記文献には、低放出性被覆組成物用の溶媒を含まないバインダーとして好適に使用可能な重合体分散液の例が挙げられている。例えばEP-B-327006号およびEP-B-32737号各公報には、共重合モノマーに少量のシランを含むビニルエステルに基づく重合体分散液が記載されている。EP-A-612771号には、カルボキシル基を含む1～4質量％の複数のモノマーの共重合体と、少なくとも1種類のシランモノマーとを含むアクリル酸エステルを基剤とする、上記と類似のバインダー重合体が記載されている。しかしながら、ビニルシランモノマーを少量でも含むと、バインダー製造コストが非常に上昇してしまう。更に、貯蔵される間に、シラン基が加水分解し、これによりバインダーの性質が変化することも考慮しなければならない。

【0006】EP-A810274号公報には、酸基を含むモノマーを、重合に付されるモノマーの総質量に対して1質量％以下含んでもよい、溶媒を含まない内装用塗料に用いられるバインダーが開示されている。

【0007】WO-A94/21699号公報には、酸基を含む共重合したモノマーを5質量％以下含んでもよく、特定粒径のプレポリマーから製造される溶媒を含まない内装用塗料が記載されている。WO-A99/47611号公報の実施例ではポリアクリル酸の塩が顔料分散液として使用されている。

【0008】WO-A99/476111は、着色水性組成物に関し、この組成物のバインダーが、0.1～1.5質量％のイタコン酸含有の共重合体が含まれることが記載されている。

【0009】EP-A915071号公報には、0.2～5質量％のイタコン酸を含む共重合体が開示されている。これらの共重合体は無機成型体（鋳造物）の被覆用に用いられる。

【0010】更に、WO-A93/11181号公報およびWO-A98/33831号公報は顔料ペーストの製造用に適するイタコン酸共重合体を、それぞれ溶媒非含有の内装用塗料用のバインダーとして開示している。

【0011】これらの公報に開示されているバインダーは、溶媒を含まない着色組成物中で使用される場合に必要要件を部分的に満たしているに過ぎない。溶媒を含まない着色組成物を特定用途に用いる場合には、この組成物が75％を超過する顔料容積濃度（PVC）を有していても、耐摩耗性とスクラブ洗浄堅牢性（scrubfast）を有する塗料を得ることができるバインダーを用いる必要がある。

【0012】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は上記不都合を克服し、75％を超過する高い顔料容積濃度（PVC）であっても湿潤状態における非常に良好な耐摩耗性および湿潤状態のスクラブ洗浄耐性を有する、溶媒を含まない着色組成物を提供することにある。溶媒を含まない着色組成物に含まれるバインダーは最低被膜形成温度10℃未満という特徴を有する。

【0013】

20 【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の溶媒を含まない着色組成物は、（I）
（a）単独重合体とした場合のガラス転移温度T_gが20℃未満となる、45～69.95質量％の少なくとも1種類のモノマー（a）、（b）単独重合体とした場合のガラス転移温度T_gが50℃を超過する、30～54.95質量％の少なくとも1種類のモノマー（b）、
（c）イタコン酸および／またはイタコン酸無水物および／またはイタコン酸塩から成る、0.05～1.5質量％の酸性モノマー（c）、および（d）0～2質量％の少なくとも1種類の他のモノマー（d）を含み、モノマー（a）～（d）の合計が100質量％となるモノマー混合物を、フリーラジカル水性乳化重合させることにより得られる重合体水性分散液の状態の少なくとも1種類の共重合体Pに基づくバインダー（I）、（II）少なくとも1種類の顔料、（III）DIN53402に基づく酸価が600未満の少なくとも1種類の顔料分散剤、（IV）必要に応じて、無機充填剤、および（V）慣用の助剤、を含み、溶媒を含まない着色組成物に関する。

40 【0014】本発明の着色組成物中に含まれるバインダーは、異なるガラス転移温度T_gを有するモノマー（a）および（b）を主成分として構成される。

【0015】G. Kanigによると（Kolloid-Zeitschrift & fuer Polymere, 第190巻、p. 1、式1）、T_gとは、分子量を増大させながら温度変化の起こる限界値（上限）である。T_gはDSC法（示唆走査熱量計、20K/分、中点値）により測定される。多くのモノマーの単独重合体のT_g値は公知であり、例えばUllmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry、VCH Weinheim, 1992、第5版、第A21巻、169ページ等に掲載されている。単独重合体のガラス転移温度のデータは、

更に、例えばJ. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 第1版, J. Wiley, ニューヨーク、1996, 第2版, J. Wiley, ニューヨーク、1975、及び第3版, J. Wiley, ニューヨーク、1998に記載されている。

【0016】以下の $C_1 - C_n$ アルキル基は、炭素原子数1～nの直鎖状または分岐状アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-デシル、ドデシル、ラウリルおよびステアリルである。 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル基は、無置換、または1個、2個もしくは3個の $C_1 - C_4$ アルキル基により置換されたシクロペンチルまたはシクロヘキシル基であることが好ましい。

【0017】バインダーIに含まれる重合体は45から69.95質量%、好ましくは50～64.95質量%のモノマー(a)を含む。適するモノマー(a)は、 $C_3 - C_{10}$ アルカノール、分岐状または直鎖状 $C_3 - C_{10}$ オレフィン、 $C_1 - C_{10}$ アルキルアクリレート、 $C_5 - C_{10}$ アルキルメタアクリレート、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル(メタ)アクリレート、 $C_1 - C_{10}$ ジアルキルマレートおよび/または $C_1 - C_{10}$ ジアルキルフマレートであると好ましい。特に好ましくは単独重合体とした場合のガラス転移温度が0℃未満のモノマー(a)が使用される。特に好ましいモノマー(a)の具体例は、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、マレイン酸ジ-n-ブチルおよび/またはフマル酸ジ-n-ブチルである。

【0018】適するモノマー(b)はビニル芳香族モノマーおよび/または α , β -不飽和カルボニトリルまたはカルボジニトリルである。これらは30～54.95質量%、好ましくは35から49.95質量%の量で使用される。ビニル芳香族モノマーとは、特に、フェニル核が無置換か、または1～3個の $C_1 - C_4$ アルキル基、塩素および/またはメトキシ基にそれぞれ置換されているスチレン誘導体または α -メチルスチレン誘導体を意味する。好ましいモノマー(b)は、単独重合体とした場合のガラス転移温度が80℃を超過するモノマーである。特に好ましいモノマーの例は、スチレン、 α -メチルスチレン、o-またはp-ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリルまたはこれらの混合物である。

【0019】バインダーIは、更に0.05～1.5質量%、特に0.07から0.7質量%、更に好ましくは0.1～0.5質量%のイタコン酸および/または無水イタコン酸またはイタコン酸塩を酸性モノマー(c)として含む。使用される塩は、イタコン酸のアルカリ金属

塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩であると特に好ましい。更に、イタコン酸と、イタコン酸の1種類以上の塩またはイタコン酸無水物との混合物を使用してもよい。モノマー(c)としては、イタコン酸のみを使用することが好ましい。

【0020】本発明で使用されるバインダーIは、モノマー(d)を2質量%以下、好ましくは0.5～2質量%、特に0.5～1.5質量%を共重合形態で含んでもよい。好ましいモノマーの例は、アミド、および α , β 不飽和 $C_3 - C_6$ カルボン酸のアミドおよびヒドロキシアルキルエステル、特に好ましくは、アクリルアミド、メタアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、および1,4-ブタンジオールモノアクリレートである。更に適するモノマーはN-ビニルピロリドンである。

【0021】バインダーIは、上記モノマー(a)、(b)、(c)および(d)の他に、他のモノマーを含んでも良く、これにより強度が増大された各種被覆組成物を製造することができる。この例としては、シロキサン基を含むモノマー、例えばビニルトリアルコキシシラン、アルキルビニルジアルコキシシラン、または(メタ)アクリロイルアルキルトリアルコキシシラン、具体的にはビニルトリメトキシシラン、例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシランおよび(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0022】バインダーIは、更に少なくとも2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有する架橋モノマーを含んでもよい。この例は2個のビニル基を含むモノマー、2個のビニリデン基を有するモノマー、および2個のアルケニル基を有するモノマーである。本発明で特に好ましく使用されるモノマーの例は二価アルコールと、 α , β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(好ましくはアクリル酸およびメタアクリル酸)とのジエステルである。具体例は、エチレングリコールジアクリレート、1,2-プロピレングリコールジアクリレート、1,3-プロピレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、およびエチレングリコールジメタアクリレート、1,2-プロピレングリコールジメタアクリレート、1,3-プロピレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタアクリレート、ジビニルベンゼン、ビニルメタアクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタアクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、メチレンビスアクリルアミド、シクロペンタジエニルアクリレート、トリアルリルシアヌレートまたはトリアリルイソシアヌレートである。

【0023】上記モノマーは、モノマー (a) + (b) + (c) + (d) の総量である100質量部に対して、0.05～1質量部、好ましくは0.05～0.5質量部の量で用いると好ましい。

【0024】バインダーIとして使用される重合体水分散液は、上記モノマー (a) ～ (d) を、モノマー (a) ～ (d) に対して0.1～0.5質量%、好ましくは0.1から0.4質量%、特に0.1～0.3質量%の少なくとも1種類のフリーラジカル重合開始剤の存在下に、フリーラジカル水性乳化重合させることにより得られる。

【0025】重合は、フリーラジカル重合開始剤の存在下に行われる。適するフリーラジカル重合開始剤としては、フリーラジカル水性乳化重合を誘発可能な全ての開始剤が用いられる。このような化合物の例は過酸化剤、ヒドロペルオキシド、例えばペルオキシ二硫酸アルカリ金属塩、またはアゾ化合物である。少なくとも1種類の有機還元剤および少なくとも1種類の過酸化剤および／またはヒドロペルオキシドの組み合わせ組成物が使用される。この例には、tert-ブチルヒドロペルオキシドとヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩との組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸との組み合わせ、またはペルオキシ二硫酸ナトリウムと亜二硫酸ナトリウムとの組み合わせがある。好ましい組み合わせ組成物は、重合媒体に可溶であり、かつ金属成分が複数の原子価状態で存在可能な金属化合物を少量含んでもよい。このような組み合わせ組成物の例は、アスコルビン酸／硫酸鉄 (II)／過酸化水素であり、アスコルビン酸をヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、または亜二硫酸水素ナトリウムに変え、過酸化水素をtert-ブチルヒドロペルオキシドまたはペルオキシ二硫酸アルキル金属塩および／またはペルオキシ二硫酸アンモニウム塩に変えて用いることも多い。水溶性鉄 (II) 塩の代わりに、水溶性鉄塩およびバナジウム塩の組み合わせを使用することも一般的に行われる。好ましい開始剤は、ペルオキシ硫酸アンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩、またはペルオキシ二硫酸アンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩、特にペルオキシ二硫酸ナトリウムまたはカリウムである。

【0026】本発明の着色組成物に含まれるバインダーIを調製するためには、乳化重合に通常用いられる界面活性物質に対して、少なくとも1種類の非イオン性乳化剤をモノマーの総量に対して0.5～10質量%、特に好ましくは1～8質量%、極めて好ましくは1.5～4質量%の量添加する。使用可能な非イオン性乳化剤は、アリアル脂肪族または脂肪族非イオン性乳化剤であり、具体例にはエトキシ化モノー、ジーおよびトリールアルキルフェノール (EO単位: 3～50、アルキル: C₄ - C₉)、長鎖アルコールのエトキシ化物 (EO単位: 3～50、アルキル: C₈ - C₃₆)、およびポリ

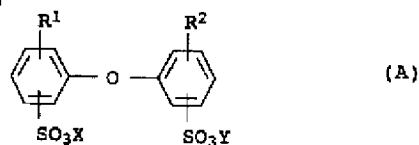
エチレンオキシド／ポリプロピレンオキシドブロック重合体がある。長鎖アルコールのエトキシ化物 (アルキル: C₁₀ - C₂₂、平均エトキシ化度: 10～50) が好ましく、このうち直鎖のC₁₂ - C₁₈ アルキル基を有し、平均エトキシ化度10～50のものが非イオン性乳化剤として単独で用いると特に好ましい。

【0027】更に、慣用の乳化剤は陰イオン性であると好ましい。この様な例には、硫酸アルキルエステル (アルキル: C₈ - C₁₆) のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、エトキシ化アルコール (EO単位: 2～50、アルキル: C₁₂ - C₁₈) の硫酸モノエステルのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、エトキシ化アルキルフェノール (EO単位: 3～50、アルキル: C₄ - C₉) の硫酸モノエステルのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、アルキルスルホン酸 (アルキル: C₁₂ - C₁₈) のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、およびアルキルアリアルスルホン酸 (アルキル: C₉ - C₁₈) のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩がある。この他の適する乳化剤の例はHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第XIV/1巻, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 192-208ページに記載されている。

【0028】好ましい陰イオン性界面活性物質は式A

【0029】

【化1】



で示され、R¹ およびR² が水素またはC₄ - C₂₄ アルキルを意味し、同時に水素を意味することはなく、X およびYがアルカリ金属イオンおよび／またはアンモニウムイオンを意味する化合物である。式Aにおいて、R¹ およびR² は炭素原子数が6～18の直鎖状または分岐状アルキル基または水素、特に炭素原子数が6、12または16の直鎖状または分岐状アルキル基であると好ましく、R¹ およびR² が同時に水素を意味することはない。XおよびYがナトリウム、カリウムまたはアンモニウムであると好ましく、ナトリウムであると特に好ましい。特に好適な化合物Aは、XおよびYがナトリウムであり、R¹ が炭素原子数12の分岐状アルキル基であり、R² が水素もしくはR¹ と同じ基を意味する化合物である。50～90質量%のモノアルキル化生成物を含む工業用等級混合物が頻繁に用いられる。この一例にはDowfax (登録商標) 2A1 (Dow Chemical Company) がある。化合物Iの概要は、例えば米国特許出願公開4269749号明細書に記載されており、同化合物は市販されている。

【0030】適する保護コロイド、例えばポリビニルア

ルコール、セルロース誘導体またはビニルピロリドン共重合体等を使用してもよい。適する保護コロイドについての更なる説明は、Howen-Wail, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 14/1, Makromolekular Stoffe, Georg-thieme-Verlag, シュトゥットガルト、1961, 411-420ページ。界面活性剤の合計使用量は、通常30質量%以下、好ましくは0.5~10質量%、特に好ましくは2~6質量%である。

【0031】重合に付されるモノマーに対して少量、一般に2質量%以下の、1種類以上の分子量調整剤、例えば有機チオ化合物およびアリルアルコールを添加することにより、バインダーとして用いられる共重合体Pの分子量を調整することができる。しかしながら、このような化合物を用いずに重合体を製造することが好ましい。

【0032】乳化重合は、連続法でもバッチ法でも行えるが、半連続法を用いると好ましい。重合対象のモノマーを重合体混合物に導入する際には、段階的または勾配を付して行う等の連続的添加を行ってもよい。短時間による給送法が好ましく、モノマーを、好ましくは水性乳濁液の状態で反応混合物に対し1~4時間、好ましくは1.5~3時間で給送する。非イオン性乳化剤を用いる場合は、その総使用量の20質量%以下の最初の装填で給送することが好ましく、陰イオン性乳化剤は、モノマーと一緒に反応混合物に給送すると好ましい。

【0033】重合体の粒径を調節するためには、重合種を用いない製造法の他に、シードラテックス法、または現場生成によるシードラテックスの存在下に乳化重合を行ってもよい。これらの方法は公知であり、従来技術に記載されている(EP-B40419号公報及び「Encyclopedia of Polymer Science and Technology」、第5版、John Wiley & Sons Inc., ニューヨーク、1966、847ページ)。

【0034】このように、所定の種重合体の微分散体を重合容器への最初の充填(初期装填)の際に導入し、モノマーを種重合体の存在下に重合させることが従来技術では推奨されている。ここで、種重合体粒子は重合核としての役割を果たし、重合粒子の成長による重合体粒子生成を抑制する。乳化重合の間に、更に種子分散液を添加してもよい。結果として、重合体粒子の広範な粒径分布が行われる。これは多くの場合に望ましく、固体含有率の高い重合体分散液の場合には特に好ましい(例えばDE-A4213965号公報)。所定のシードラテックスを添加する代わりに、このようなラテックスを現場で生成させてもよい。これは、例えばモノマーの一部または、開始剤の一部を乳化剤と共に最初の装填の際に添加し、反応温度まで加熱することにより行われ、この結果、比較的微分散状態のラテックスが生成する。次いで、同一の重合容器において、上述の給送方法により適切な重合を行う(DE-A4213965号公報)。

【0035】開始剤を乳化重合に計量給送する方法は重

要ではない。開始剤の全量を最初の装填において重合容器に導入しても、乳化重合の間、段階的に、もしくは消費速度に応じて連続的に導入してもよい。使用する方法は、開始剤の化学的性質及び重合温度の双方により決定されるものであり、当業者により適宜選択されるが、反応混合物に対する連続的または段階的給送が好ましい。

【0036】バインダーI中の共重合体Pの製造に関しては、10°C~120°Cの間の温度、好ましくは50°C~100°Cの温度、特に70~95°Cの温度で操作が行われる。

【0037】適当な重合反応の後に、本発明の重合体水性分散液から臭いを有する物質、例えば残留するモノマーや他の揮発性有機成分を実質的に除去することが一般に必要とされる。これは慣用の物理的方法、例えば蒸留除去(特に蒸気蒸留)または不活性ガスを用いたストリップングにより行われる。

【0038】残留モノマーの量は、フリーラジカル後重合により、特にレドックス開始剤組成物の作用下に化学的に減少させることが可能である。この例は、例えばDE-A4435423号公報、DE-A4419518号公報、およびDE-A4435422号公報に記載されている。レドックス開始による後重合に用いられる適当な酸化剤の例は、過酸化水素、tert-ブチルペルオキシド、クミンペルオキシド、およびペルオキシ二硫酸アルカリ金属塩である。適する還元剤は、亜二硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、ホルムアミジンスルフィン酸、アセトンビスルフィット(すなわち亜硫酸水素ナトリウムとアセトンの付加物)、アスコルビン酸、還元糖化合物、または水溶性メルカプタン、例えばメルカプトエタノールである。レドックス開始剤組成物を用いた後重合は、10°C~100°C、好ましくは20°C~90°Cの温度範囲で行われる。レドックスの対象となる各物質は、それぞれの全量を別々に分散液に添加しても、数回に分けて添加しても、10分から4時間の間に連続的に添加してもよい。レドックス開始剤組成物の後重合効果を改善するために、価数が変化する金属の可溶の塩(例えば鉄、銅、バナジウム塩)を分散液に添加することも可能である。多くの場合、錯生成剤も添加するが、これにより溶液中の金属塩が反応条件下に保持される。

【0039】最後に、あまり臭いのない塩基、好ましくはアルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属酸化物、または非揮発性アミン類を用いることにより重合体分散液を中和することが好ましい。非揮発性アミンの例には、特にエトキシ化ジアミン、第三級アミン類またはポリアミン類、例えばJeffamine(登録商標)(Texaco Chemical Co.)の名称で市販されているアミンがある。重合体分散液の中和はアンモニアによらないことが好ましい。上記の種類のアミ

10

20

30

40

50

ンの具体例は、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、及びポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンである。

【0040】バインダーIとして使用される共重合体Pの、最低被膜生成温度は10℃未満、好ましくは5℃未満、特に好ましくは3℃未満であることが好ましい。バインダー分散液中に存在する重合体粒子の平均粒径は、光の散乱により測定されるものであるが、100～300nmであると好ましく、120～200nmであると特に好ましい。

【0041】分散液の光透過率（以下参照）は、通常40～90%、好ましくは50～80%、特に50～75%である。広範囲にわたり、光透過率は分散粒子の粒径と関連している。すなわち、LT（サンプルの質量に対する光透過率0.01%）が大きければ大きいほど、分散粒子の粒径が小さくなる。

【0042】本発明の着色組成物中に存在するバインダーIは、その製造法により、実質的に溶媒、モノマーまたは揮発性成分を含まず、臭いが抑えられるため、低放出性／揮発性の組成となる。

【0043】更に、本発明の溶媒を含まない着色組成物は、顔料IIを含む。顔料IIとしては有機顔料のみが使用されるわけではなく、無機顔料も好ましく使用される。

【0044】本発明の溶媒を含まない組成物に用いられる典型的な無機顔料IIのうち、特にエマルジョン塗料用に用いられるものの例は、二酸化チタン（好ましくはルチル型）、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、塩基性炭酸鉛、三酸化アンチモン、リトポン（硫化鉛＋硫酸バリウム）である。しかしながら、これらの組成物は有色顔料を含んでもよく、この例には酸化鉄、カーボンブラック、グラファイト、発光顔料、亜鉛黄、亜鉛緑、群青、マンガンブラック、アンチモンブラック、マンガンバイオレット、パリスブルー、シュバインフルターグリーン（Schweinfurter green）がある。本発明の組成物は、無機顔料の他に、有機有色顔料、例えばセピア、ガンボージ、カッセルブラウン、トルイジンレッド、パラレッド、ハンザイエロー、インディゴ、アゾ染料、アントラキノイド染料、インジゴイド染料、ジオキサジン、キナクリドン、フタロシアニン、イソインドリノン、及び金属錯体顔料を含んでもよい。

【0045】本発明の溶媒を含まない着色組成物は、更に、DIN53402に準じた測定による酸価が600未満、好ましくは450未満、特に300未満の、少なくとも1種類の顔料分散剤IIIを含む。適する顔料分散剤IIIの例は、ポリアクリル酸、またはアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸もしくはクロトン酸と、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、 α -オレフィン、マレイン酸モノエステ

ルもしくはVersatic酸の長鎖ビニルエステル等のモノマーとの共重合体である。顔料分散剤IIIとして、ポリリン酸塩、例えばポリリン酸ナトリウムもしくはカリウムを使用してもよい。顔料分散剤IIIの好ましい例としては、ポリアクリル酸、またはアクリル酸、スチレンおよびメチルスチレンの共重合体、アクリル酸と、アクリル酸アルキル、例えばアクリル酸n-ブチルとの共重合体、無水マレイン酸とC₁₀ - C₃₀ オレフィン（加水分解物）との共重合体、または無水マレイン酸とスチレン（加水分解物）との共重合体が挙げられる。更に適する顔料分散剤の例には、酸性基を多く含む重合体（例えばポリアクリル酸）と長鎖アルコール類、アミン類もしくはエポキシド類との重合体類似反応、または無水カルボン酸（例えば無水マレイン酸とスチレン）とアルコールまたはアミンとの重合体類似反応により生成した両親媒性の共重合体がある。

【0046】更に、本発明の組成物は無機充填剤IVを含んでもよい。

【0047】適する無機充填剤の例には、原則的に、アルミノシリケート、例えば長石、ケイ酸塩、例えばカオリン、タルク、雲母、マグネサイト、アルカリ土類金属炭酸塩、例えば炭酸カルシウム（方解石または白亜）、例えば炭酸マグネシウム、苦灰石、アルカリ土類金属硫酸塩、例えば硫酸カルシウム、シリカ等がある。充填剤は単独成分としても使用可能であるが、実際には充填剤混合物、例えば炭酸カルシウム／カオリン、炭酸カルシウム／タルクの混合物として用いると特に好適であることが証明されている。しつこい分散液も、比較的荒い凝集体、例えば砂や、砂岩等を含んでもよい。エマルジョン塗料においては、元来、微粒子状充填剤が好ましく用いられる。

【0048】白色顔料の隠ぺい力を向上させ、使用量を削減するためには、微分散状の増粘剤、例えば微粒子状炭酸カルシウム、または粒径の異なる種々の炭酸カルシウムの混合物のエマルジョン塗料が好ましく、頻繁に用いられる。隠ぺい力、色調（色合い）、色の濃淡を調節するため、有色顔料と増粘剤のブレンドを用いることが好ましい。

【0049】本発明の溶媒を含まない着色組成物には、慣用の助剤が含まれる。通常、助剤とは、特に粘度調整剤、増粘剤、分散剤（上述の顔料分散剤以外のもの）、消泡剤、防腐剤、疎水化剤および染料、繊維、または他の成分を含んでいる。

【0050】増粘剤の例は、セルロース誘導体、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム、トラガカントゴム、澱粉、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸およびメタアクリル酸（例えばアクリル酸-アクリルアミド、およびメタアク

10

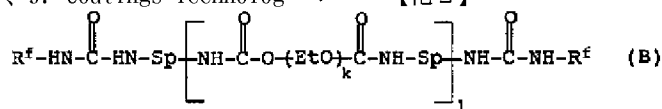
20

30

40

50

リル酸-アクリレート共重合体)に基づく水溶性共重合体である。補助的増粘剤(associative thickener)として公知のものの例は、スチレン-無水マレイン酸重合体、好ましくは疎水変性されたポリエーテルウレタンである。これらの例は、例えばN. Chen等著、J. Coating Techn. 第69巻、No. 867, 1997、第73ページ、およびR. D. Hester等著、J. Coatings Technolog *



【0053】式中 R^f は疎水基、好ましくは炭素原子数10から20個の直鎖状または分岐状のアルキル基、Etは1, 2-エチレン、Spは C_2-C_{10} アルキレン、シクロアルキレンもしくはアリーレン、kは50~1000の数値、1は1~10の範囲の数値を意味し、 $k \times 1$ で示される積は、好ましくは300~1000の範囲に属するものである。分散剤または湿潤剤は、エマルジョン塗料の総質量に対して通常0.1質量%~0.6質量%の量で用いられる。

【0054】更に、無機増粘剤、例えばベントナイトまたはヘクトライト(hectorite)を用いてもよい。水性組成物の総質量に対して、増粘剤は通常0.1~3質量%、好ましくは0.1~1質量%の量で使用される。助剤Vは、更に起泡剤、防腐剤、疎水化剤、殺生剤、繊維または他の成分を含むことが一般的である。

【0055】バインダー共重合体の皮膜生成特性を調節するため、本発明の組成物は皮膜生成助剤として公知の物質を含んでもよい。皮膜生成助剤の例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリコールおよびポリグリコールのアルキルエーテルおよびアルキルエーテルエステル、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ヘキシレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノエチル、モノフェニルエーテル、モノブチルエーテルおよびモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、および上述のモノアルキルエーテルの酢酸エステル、例えば酢酸ブトキシブチル、脂肪族モノカルボン酸およびジカルボン酸のアルキルエステル、例えばEastman製のTexanol(登録商標)、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸の工業用等級混合物である。被膜生成助剤は、組成物中に存在する共重合体Pに対して0.1~20質量%の量で通常使用されるため、この組成物の最低皮膜生成温度は10°C未満、好ましくは0~10°Cとなる。本発明の着色組成物中には皮膜生成助剤が含まれないことが好ましい。

*y、第69巻、No. 864, 1997、109に記載されており、これらの文献の全内容は参考のため本明細書に組みこまれているものとする。

【0051】疎水的に変性されているポリエーテルウレタンの一例として、下式Bの重合体が挙げられる。

【0052】

【化2】

【0056】慣用の助剤Vとしては、更に架橋添加剤を用いてもよい。架橋添加剤には、例えば、光開始剤としての、芳香族ケトン、例えばフェニル環上に1個以上の置換基を有してもよいアルキルフェニルケトン、ベンゾフェノンおよび置換ベンゾフェノンが挙げられる。この目的において好適に用いられる光開始剤は、特にDE-A3827975号公報およびEP-A417568号公報により公知である。共重合体Pがカルボニル基含有モノマーを共重合形態で含む場合に適する架橋剤の例は、少なくとも2個のアミノ基を含む水溶性化合物である。この例としてはDE-A3901073号公報に記載の脂肪族ジカルボン酸のジヒドラジドがある。

【0057】本発明の非揮発性の、溶媒を含まない着色組成物は、これに対して4.0~30質量%、特に6~20質量%のバインダーI、1.0~30質量%、特に3.0~15質量%の顔料II、0.01~1.0質量%、特に0.03~0.3質量%の顔料分散剤III、40~93質量%の無機充填剤IV、および0.1~10質量%の慣用の助剤Vを含む。

【0058】本発明の溶媒を含まない着色組成物は、まずモノマーa)、b)およびc)、更に場合に応じてd)から成るフリーラジカル水性乳化重合により製造されたバインダーIを製造し、次いでこのバインダーIを、顔料II、顔料分散剤III、充填剤IVおよび場合に応じて助剤Vと、混合装置中でブレンドする方法により製造される。ここで、混合器とは特に溶解機、すなわち高速回転する歯付円板式攪拌機を意味する。

【0059】モノマーa)、b)およびc)、更に場合に応じてd)のフリーラジカル水性乳化重合は、10~120°C、特に50~95°C、更に70~90°Cで行われると好ましい。本発明における組成物の各成分I~Vを溶解機でブレンドする場合、ブレンドは3~80°C、特に5~60°Cの温度で行われるのが好ましい。

【0060】本発明の組成物は、75%を超過する高い顔料の容量濃度(PVC)でも、非常に良好な湿潤摩耗耐性を示し、高い湿潤スクラブ耐性を有する。本発明の組成物中に存在するバインダーは、最低被膜生成温度(MFT)が10°C未満であるという特徴を有する。通常は顔料分散剤と共にポリホスフェートを使用するが、

20

30

40

50

本発明の着色組成物は非常に良好な湿潤摩耗特性を有するため、ポリホスフェートを用いないで使用することができる。

【0061】本発明の組成物は、安定な流体系であり、多種の物質の塗布に使用される。組成物の粘度および顔料含有率、および塗布対象の性質に応じて、組成物は特にロール塗、はけ塗、ナイフコーティング、噴霧により施与される。本発明の組成物は、特にエマルション塗料または色紙塗布片として好適に用いられる。

【0062】

【実施例】A. 分析

英国Malvern Instruments社製Autosizer IIcを用い、23℃の0.01質量%の分散液に対する動的光散乱により重合体粒子の粒径（ z ：平均粒径）を測定した。パラメータは、測定された自己相関関数の累積 z 平均として示されている。

【0063】市販の光度計において白色光を用い、光路25mmで、0.01質量%の分散液についての光透過率（LT）を測定した。測定では、水のLTを100%とした相対的な値を求めた。

【0064】最低被膜生成温度（MFFT）を、Ullmann's Enzyklopaedie der technischen Chemie、第4版、19巻、Verlag Chemie, Weinheim (1980)、17ページ）に従って測定した。使用した機器は被膜生成バー（温度勾配を有する金属板）であった。湿潤状態での膜厚が1mmの生膜を行った。最低被膜生成温度は、被膜*

表1

	バインダー1 (比較用)	バインダー2 (本発明による)	バインダー3 (本発明による)
初期装填物：			
水	235 g	235 g	235 g
ポリスチレン種 (水中 33.4%)	12.2 g	12.2 g	12.2 g
供給流1：			
水	166 g	126 g	149 g
乳濁液1 (水中 20%)	89 g	89 g	89 g
乳濁液2 (水中 20%)	11.4 g	11.4 g	11.4 g
乳濁液3 (水中 10%)	51.1 g	51.1 g	51.1 g
アクリルアミド (水中 50%)	19.5 g	19.5 g	19.5 g
アクリル酸	1.95 g	-	-
イタコン酸 (水中 5%)	-	41.5 g	19.5 g
重合体の酸含有率 [%]	アクリル酸 0.3	イタコン酸 0.3	イタコン酸 0.15

【表2】

*に亀裂が入り始める温度として記載されている。

【0065】B. バインダー製造方法

馬蹄形攪拌機（150 rpm）、還流冷却器、および2個の給送容器を具備する容量2リットルの重合反応器中、初期装填物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。次いで、2.5%濃度の化硫酸ナトリウム溶液5gを滴下し、攪拌を5分間継続した。次いで、給送流1（攪拌された乳濁液供給材料）および2を給送開始し、2.5時間にわたり計量給送した。この後、重合を30分間継続した。次いで、給送流3および4を同様に85℃で、1時間にわたり計量給送した。反応混合物を室温に冷却し、10%濃度の水酸化ナトリウム水溶液で中和した。得られた分散液をメッシュサイズ500μmの篩いを通して濾過した。各給送流の成分を以下の表Iに記載する。

【0066】注：使用したポリスチレン種子分散体の粒径は、分析的超遠心分離を用いた測定によると30nmであった。

乳濁液1＝オキソアルコールエトキシレート（アルキル基：イソトリデシル、平均エトキシル化度：8）

乳濁液2＝p-ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム（Dowfax2A1）

乳濁液3＝ラウリル硫酸ナトリウム（Texapon K 12）

【0067】

【表1】

	バインダー1 (比較用)	バインダー2 (本発明による)	バインダー3 (本発明による)
アクリル酸n-ブチル	383.5 g	383.5 g	383.5 g
スチレン	254.8 g	254.8 g	254.8 g
供給流2:			
過硫酸ナトリウム水溶液 (2.5%水溶液)	78 g	78 g	78 g
供給流3:			
tert-ブチルペルオキシド (水中 10%)	27 g	27 g	27 g
供給流4:			
アスコルビン酸水溶液 (10%水溶液)	25 g	25 g	25 g
分散液:			
固体含有率	49.3%	49.6%	49.4%
粒径	149 nm	143 nm	148 nm
MFFT	1°C	1°C	1°C
LT	74	74	70

【0068】C. エマルション塗料の調製 20* 【0069】
 溶解機を用いて、以下の配合表の各成分を記載の順序で 【表3】
 ブレンドすることによりエマルション塗料を調製した。*
 配合表 1

質量部	成分
300	水
1	20%水酸化カリウム水溶液
6	増粘剤、セルロースエーテル、Hercules社製Natrosol 250 HR、デュッセルドルフ (独)
3	顔料分散液S、45%ポリアクリル酸ナトリウム溶液、BASF社製、ルートヴィヒスハーフェン (独)
3	50%ピロリン酸四ナトリウム水溶液
2	防腐剤、Schuelke & Mayr社製Parmetol A 26、Norderstedt (独)、イソチアゾリノン誘導体、N-ホルマールおよびO-ホルマール (formala) を基剤とする
2	消泡剤、Muenzing Chemie社製Agitan E 255、Heilbronn (独)、ポリシロキサン共重合体水乳濁液
90	顔料、二酸化チタン、Kronos Titan社製Kronos 2300、Leverkusen (独)
215	充填剤、炭酸カルシウム、平均粒径2.5 μ m、Omya社製Omyacard 5 GU、Cologne (独)
185	充填剤、炭酸カルシウム、平均粒径5 μ m、Omya社製Omyacard 5 GU、Cologne (独)

【表4】

質量部	成分
65	充填剤、珪酸マグネシウム（タルク）と炭酸カルシウム／マグネシウム（ドロマイト）の混合物、平均粒径 $6\mu\text{m}$ 、Luzenac Deutschland社製 Naintsch SE-Micro、デュッセルドルフ（独）
2	消泡剤、Muenzing Chemie社製 Agitan E 255、Heilbronn（独）、ポリシロキサン共重合体水性乳濁液
110	Bで記載した方法により調製した50%水分散液（バインダー）
16	水

配合表2

質量部	成分
120	水
1	20%水酸化ナトリウム水溶液
x質量部	表IIの分散剤（顔料分散剤）
3	防腐剤、Schuelke & Mayr社製 Parmetol A 26、Norderstedt（独）、イソシアゾリノン誘導体、N-ホルマールおよびO-ホルマール（formala）を基剤とする
4	消泡剤、Byk-Chemie社製 Byk 021、Wesel（独）、ポリグリコール中の疎水性固体およびポリシロキサンを基剤とする
180	増粘剤溶液、2%セルロースエーテル水溶液、Hercules社製 Natrosol 250 HR、デュッセルドルフ（独）
70	顔料、二酸化チタン、Kronos Titan社製 Kronos 2300、Leverkusen（独）

【表5】

5	充填剤、沈降シリカ、Degussa社製 Sipernat 820 A、デュッセルドルフ（独）
235	充填剤、炭酸カルシウム、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、Omya社製 Omyacard 5 GU、Cologne（独）
55	充填剤、炭酸カルシウム、沈降、Solvay Soda Deutschland社製 Socal P2、Bernburg（独）
100	充填剤、炭酸カルシウム、Omya社製 Omyalite 90、Cologne（独）
65	充填剤、珪酸マグネシウム（タルク）と炭酸カルシウム／マグネシウム（ドロマイト）の混合物、平均粒径 $6\mu\text{m}$ 、Luzenac Deutschland社製 Naintsch SE-Micro、デュッセルドルフ（独）
2	消泡剤、Byk-Chemie社製 Byk 018、Wesel（独）、ポリグリコール中のポリシロキサンおよび疎水性固体を基剤とする
109	Bで記載した方法により調製した50%水分散剤（バインダー）
51-x質量部	水

【0070】D. エマルション塗料の試験
 上記Cにより得られたエマルション塗料を、60mm幅、適当な厚みを有する塗布用ナイフによりLenetaシート上に施し、乾燥時の膜厚が $100\mu\text{m}$ の複数のフィルムを得た。これらのフィルムを室温、相対湿度50%にて7日間保管した。次いで、DIN53778、Part 2によるスクラブテストにおいて、塗膜が完全に摩耗するまでの往復運動の回数を測定し、更に200回の往復運動の後

の摩耗（単位： μm ）（DIN ISO 11998）を測定した。

【0071】以下の表IIに、本発明の実施例4、6、7および比較例1、2、3および5に関して、使用した顔料分散剤IIの酸価と、得られたエマルション塗料の湿潤状態の摩耗および湿潤状態のスクラブ耐性等を記載する。

【0072】

【表6】

表 II

実施例 No.	バインダー No.	顔料分散剤 固体含有率 /カチオン	配合表 No.	顔料分散剤 (配合表2に記載 の「x」質量部)	顔料分散剤 の酸価	スクラブ耐性 (湿潤摩耗) [μm]	湿潤スクラブ耐性 [スクラブサイクル]
1	1	顔料分散剤S 45%; Na	1	-	780	81	1 000
2	2	顔料分散剤S 45%; Na	1	-	780	77	900
3	1	Collacral®LR 8954 30%; NH ₄	2	5	195	48	2 500
4	2	Collacral®LR 8954 30%; NH ₄	2	5	195	33	4 000
5	1	Densodrin®BA 25%, Na	2	6.5	240	38	4 000
6	3	Densodrin®BA 25%, Na	2	6.5	240	25	>10 000
7	2	Densodrin®BA 25%, Na	2	6.5	240	24	>10 000

【0073】顔料分散剤の酸価は非中和状態の固体によるものであり、DIN 53402によっても測定可能であるが、製造業者の技術書 (Joncry, Atofina) にも記載されている。

【0074】Densodrin BAはBASF社製の顔料分散剤である。同分散剤は無水マレイン酸とC₂₀ α-オレフィンとの共重合体であり、無水物基はNaOHにより開環されて二ナトリウム塩を構成するものである。Collacral (登録商標) LR8954は、BASF社製の顔料分散剤 *

20 * であり、アンモニアで中和されたアクリル酸-アクリル n-ブチル共重合体の形態をとる。

【0075】バインダーNo. 1、2、3の比較により、価数の大きな(>600)顔料分散剤を用いると本発明のバインダーNo. 2は比較バインダーNo. 1に対して顕著な高価は示していない(実施例1および2)。しかしながら、酸価の小さい(<600)分散剤を用いると、本発明のバインダーNo. 2および3は比較用のバインダーよりも優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 08 F 220/18		C 08 F 220/18	
222/12		222/12	
C 08 J 3/20		C 08 J 3/20	C
C 09 B 67/20		C 09 B 67/20	F
C 09 D 5/02		C 09 D 5/02	
123/02		123/02	
125/00		125/00	
129/10		129/10	
133/18		133/18	
157/04		157/04	
// C 08 L 101:00		C 08 L 101:00	

(72) 発明者 ロルフ、デルシュ
ドイツ、67434、ノイシュタット、カスターニエンヴェーク、11ツェー

(72) 発明者 デービッド、クリスティ
シンガポール、シンガポール、テマセック、ブルバード、7、サンテック、タワー、ワン、#35-01

(72) 発明者 フランツ、ヴァインガルト
ドイツ、69469、ヴァインハイム、タール
シュトラーセ、65

F ターム (参考) 4F070 AA18 AA25 AA29 AA32 AB23
AC04 AC15 AC18 AC20 AC22
AC27 AC83 AE01 AE04 AE14
FA05 FB06
4J011 KA04 KA12 KA15 KA23 KB29
4J038 CB001 CC001 CE051 CG061
CG071 CG141 CG151 CG161
CG171 CH031 CH041 CH071
EA011 HA286 HA376 HA466
KA08 KA09 MA08 MA10 MA13
NA27
4J100 AA01P AA15P AB02Q AB03Q
AB04Q AE02P AJ08R AK19R
AK20R AK31R AL03P AL04P
AL08T AL09S AL34P AM01Q
AM02Q AM15S AP16T AQ08S
BA77T CA05 CA06 DA25
EA07 FA20 JA01